

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77810

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/32	M C E		C 0 8 F 2/32	M C E
2/00	M A J		2/00	M A J
2/44	M C T		2/44	M C T
20/56		7824-4 J	20/56	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-232489

(22) 出願日 平成7年(1995)9月11日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 伊藤 喜一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 飯田 誠一郎

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸水性樹脂の製造方法の提供

【解決手段】 水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を油中水滴型で逆相懸濁重合することにより得られた含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に、無機粉末存在下水溶性エチレン性不飽和モノマーを追添加し、含水ポリマーゲル粒子に吸収させた後、追重合する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性エチレン性不飽和モノマーを逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、乳化剤の存在下疎水性有機溶媒中、所望により架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて第一段目の油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、次いで、得られた含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に、無機粉末存在下、所望により架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を追添加し、該モノマー水溶液を前記ポリマーゲル粒子に吸収させた後、追重合させる操作を少なくとも1回以上繰返すことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 所望により架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液の追添加において、該モノマー水溶液の該ポリマーゲル粒子への吸収処理後の混合物の温度が該重合開始剤の分解温度以下となるように追添加を行う請求項1に記載の方法。

【請求項3】 第二段目以降の重合に際し、追加する水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を第一段目の水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液の5-300重量%の割合でその前段の重合反応系に添加する請求項1に記載の方法。

【請求項4】 水溶性エチレン性不飽和モノマーがアクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、アクリルアミド及びメタクリルアミドから選ばれる1種又は2種以上の混合物からなる請求項1に記載の方法。

【請求項5】 無機粉末がシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等金属酸化物粉末から選ばれる1種又は2種以上の混合物である請求項1に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、水溶性エチレン性不飽和モノマーを逆相懸濁重合させて得られた含水ポリマーゲルに、無機粉末存在下、前記モノマーを追添加して重合させることにより粒径の大きなビーズ状吸水性樹脂を製造する方法に関する。本発明の方法によれば、平均粒径200-3000 $\mu$ mの製品造粒物が任意に得られ、且つ得られた造粒物は微粒が少なく、また粒径分布が狭く、一次粒子の結着力が大きいので、紙おむつや生理ナプキン等の衛生材料のみならず、土壌保水剤として農業分野、更には止水材、滑材、結露防止材等として土木や建築用資材として優位に使用できる。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水材、結露防止材、鮮度保持材、溶剤脱水材等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも利用されるようになって来ており、これまで種々のものが提案されている。この種の吸水性樹脂としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解

物、カルボキシメチルセルロース架橋体、架橋ポリアクリル酸（塩）、アクリル酸（塩）-ビニルアルコール共重合体、架橋ポリエチレンオキシド等が知られている。

【0003】しかしながら、これらの吸水性樹脂はいずれも粒径において満足できるものとは言い難かった。特に逆相懸濁重合により得られるポリマーには種々の問題があった。例えば、アクリル酸アルカリ金属塩の油中水滴型（以下W/O型と称す）逆相懸濁重合において、分散剤として特公昭54-30710号公報記載のHLB3-6のソルビタン脂肪酸エステル、特開昭57-167302号公報記載のHLB6-9のノニオン系界面活性剤或いは特公昭60-25045号公報記載のHLB8-12の界面活性剤を使用した場合、いずれも粒径が約10-100 $\mu$ mと細かい吸水性樹脂しか得られなかった。一方、特公昭63-36321号公報、特公昭63-36322号公報記載の分散剤に親油性カルボキシル基含有重合体を使用した場合には、粒径が数百 $\mu$ m程度のポリマーが得られるものの、分散剤とアクリル酸系モノマーとの親和性が高いため、重合反応時に塊状化し易いという問題点があった。

【0004】吸水性樹脂の粒径を大きくする方法として、特公平1-17482号公報、特開昭57-158210号公報には分散剤として油溶性セルロースエステル又はセルロースエーテルを使用する方法が示されているが、そのような方法では、乾燥時に残存した分散剤が溶融して、ポリマーが凝集したり、器壁に付着し易いという問題があった。また、特開昭62-172006号公報記載の分散剤にHLB2-16のポリグリセリン脂肪酸エステルを使用した場合は、大粒径のポリマーが得られるとしてもそれを安定に得るための製造条件の許容範囲が非常に狭いため、この条件から外れると塊状重合を起こし易く、工業的な安定生産を考慮した場合は有利なものとは言い難かった。

【0005】他方、上記に代る方法として、吸水性樹脂の一次粒子を水やポリビニルアルコール等のバインダーを用いて造粒化する方法が提案されている。しかしながら、この方法の中でバインダーとして水を使用したものは、粒子同士の結着性が極めて弱く、一般的な搬送や取り扱い時に結着粒子が容易に壊れてしまうという問題点がある。また、ポリビニルアルコールを使用するものは、結着性は改良されるものの多量のポリビニルアルコールを必要とし、且つ特殊な装置を必要とするためにコスト高となって、必ずしも優位性ある手法ではなかった。

【0006】また、特開昭62-230813号公報には第一モノマーから形成された吸水性樹脂種子粒子の非水性液体中における分散体を形成させ、該粒子に水溶性エチレン性不飽和第二モノマーを吸収させ、次いで第二モノマーを重合させることからなるシード重合法が示されている。そして、この方法によれば、種子粒子より大

きなものや、種子粒子が凝集した大粒子径を有する吸水性樹脂が得られると記載されている。しかしながら、この方法では、第二モノマーを重合させるときに、第一モノマーと同じ分散剤（W/O型分散剤）或いは安定剤を使用するために、これらが溶媒中で溶解しており、かかる状態で第二モノマー水溶液を系内に添加した時、第二モノマー水溶液が第一段目の重合で得られた含水ゲル粒子に吸液される前に懸濁状態となって種子粒子への第二モノマーの吸液が極めて遅く、結着強度の優れた凝集体が得られ難いという問題点を有している。

【0007】一方、特開平3-227301号公報には同様なシード重合法において、第一段目の逆相懸濁重合終了後のスラリー液を冷却し、界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドが溶媒中で析出状態となるようにして第二段目のモノマー水溶液を添加して吸液後第二段目以降の重合を行う吸水性樹脂の製造方法が提案されている。この方法では第一段目の重合液を冷却することにより界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドを析出するために界面活性機能即ち、第二段目のモノマー水溶液が懸濁液、即ち、W/O型エマルションを形成せず、吸液が十分に行われ、これを重合した場合、微粉の少ない、しかも粒径分布のシャープな吸水性樹脂が得られると述べられている。

【0008】しかしながら、この方法は冷却により界面活性剤を析出させ界面活性機能を停止させることを狙いとするものであるが、実際、界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドは数種から数十種の多成分から構成されており、構成成分の析出温度もかなり異なってくる。従って、このような多成分から成る物質を完全に析出するためには場合によっては零度以下のような極めて厳しい条件を選択する必要がある、現実的には不可能に近いものである。従って、実際は重要成分を析出するところに留まるのが現実であり、これにより、尚も懸濁液中に溶解したW/O型界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドが存在し、第二段目のモノマー水溶液の吸液を著しく阻害する。その結果、その方法により得られる吸水性樹脂はかなりの微粉を含み、しかも一次粒子が凝集した造粒物ができたとしてもその結着強度は幅広く、満足すべきものではない。

【0009】また、吸液速度も冷却により著しく阻害され、十分な吸収を行わせしめるためには数十分～数時間を要する。従って、例えば重合性の極めて激しいアクリル酸系モノマーを取り扱う場合、吸液中の異常重合に対する危険性は極めて高いのみならず、プロセス的にも工程時間が長く必要であり、その操作は極めて煩雑であり、生産性に劣るものである。

【0010】また、特開平6-184211号公報には特定のラジカル重合反応性界面活性剤を用い、第一段目の重合を行い、シードポリマー中に第一段目に使用したラジカル重合反応性界面活性剤を取り込み、第二段目以後の吸液並びに重合には媒質から界面活性剤を消失させる方法が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】この方法では媒質内の過剰な界面活性剤を冷却操作等を行わず比較的高温にて第二回目のモノマーを吸収しうる利点が強調されている。この方法は理論的には極めて興味ある手法と言えるが、特定のラジカル重合反応性界面活性剤を用いと言っても実体はかなりの未重合物が残ること、また、該明細書に記載されていることであるが、懸濁液に取り込まれた反応物を物理的に安定化させるための従属物として乳化剤を伴う保護コロイド、例えば改質セルロース、無水マレイン酸で酸化若しくは改質したポリエチレン又はそのコポリマーの使用可能性が述べられているように、界面活性剤としての乳化安定性が悪く、単独ではシード粒子が安定的に得られない。従って、結果的にこれが媒質中に残り第二段目以降の重合反応系においてもW/O型の乳化系を形成してしまい、微粒が多く、満足な造粒体が得られないという問題点を有する。

【0012】本発明の目的は、前記した逆相懸濁重合法により得られるビーズ状の吸水性樹脂の製造方法であって、界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドを析出させることなく安易で造粒効率が良く、微粒が少なく且つ結着性が大きな造粒物を製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記問題点を解決するために鋭意検討した結果、逆相懸濁重合により得られる含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に、無機粉末存在下モノマー水溶液を添加吸液させ、追重合することにより、モノマー水溶液の吸液が極めて早く効率的にシード粒子に吸液され、且つ平均200-3000 $\mu$ mの製品造粒品が任意に得られ、得られた造粒物は微粒が少なく粒径分布が狭く且つ造粒粒子の結着強度が大きなものが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、水溶性エチレン性不飽和モノマーを逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、乳化剤の存在下疎水性有機溶媒中、所望により架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて第一段目の油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、次いで、得られた含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に、無機粉末存在下、所望により架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を追添加し、該モノマー水溶液を前記ポリマーゲル粒子に吸収させた後、追重合させる操作を少なくとも1回以上繰返すことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法である。

【0015】本発明では水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を第一段目で得られた含水ポリマーゲル粒子を

含む反応混合物に前記の特定の無機粉末を存在させることにより、第一に、モノマー水溶液の吸液が極めて早く、効率的に行える。従って、重合性の激しい、例えばアクリル酸系モノマーでも比較的高温で第一段目のスラリー系に添加吸液できる。

【0016】第二に、第二段目以降の重合でいかに攪拌を上げて、単粒子状の微粉ポリマーが生成しにくい。一方、前記特開平3-227301号公報の如く、界面活性剤を析出する方法では界面活性剤が多成分系であるためどうしても析出しない成分が残り、これが乳化系を形成して微粒が発生する。第三に、吸液が任意の温度で可能であり、例えば、前記特開平3-227301号公報の如く、界面活性剤析出の為に冷却操作等が全く不要である。第四に、無機粉末の種類を適宜選択することにより、平均粒子系、結着強度等を任意に変えることができる。

【0017】第五に、第一段目のモノマー水溶液に対する第二段目以降のモノマー水溶液吸液量比率が極めて広い範囲で採れることである。即ち、極めて少量の吸液モノマー水溶液にて目標とする造粒が可能である。前記のシード重合法の従来技術である特開平3-227301号公報では、第二段目以降のモノマー水溶液は下限量が第一段目の50%であり、該公報にもこれ以下では所望の種々の効果が発現できないと記載されているように造粒化効率が極めて悪い、等々の多種多様な特徴を有している。以下、本発明の方法について詳細に説明する。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

(水溶性エチレン性不飽和モノマー) 本発明に使用される水溶性エチレン性不飽和モノマーは基本的には水に溶けるものであればいずれのものも使用できる。その一例を挙げれば、(メタ)アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、2-(メタ)-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸及び/又はそのアルカリ金属塩、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、Nメチロール(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの4級化物等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。なお、ここで「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」及び「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

【0019】これらの中で好ましくは、(メタ)アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、(メタ)アクリルアミドが挙げられる。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が挙げられるが、得られるポリマーの性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面から、ナトリウム塩、又はカリウム塩が好ましい。

【0020】これら水溶性エチレン性不飽和モノマーの水溶液中におけるモノマー濃度は一般的には20重量%以上、好ましくは25重量%～飽和濃度である。また、

(メタ)アクリル酸、2-メチル-アクリルアミド-2-スルホン酸等はその一部又は全量アルカリ金属化合物やアンモニウム化合物により中和された形で使用されるが、この時の中和の割合(中和度と称す)は20～100モル%、好ましくは30～100モル%である。

【0021】本発明では上記のような水溶性エチレン性不飽和モノマー種としては、第二段目以降に用いるモノマー成分が第一段目に用いるモノマー成分と同種或いは異種のモノマー成分を用いてもよい。更に、第二段目以降に用いるモノマー成分が第一段目に用いるモノマー成分と同種である場合、水溶液中のモノマー濃度や中和度等が変わっても良く、任意な種類のみならず、種々な条件が採用できる。

【0022】(乳化剤) 本発明に使用される乳化剤は第一段目の逆相懸濁重合系に使用されるもので、これらは疎水性溶媒に可溶又は親和性を持ちW/O型乳化系を作るものであればいずれのものも使用できる。本乳化剤の具体例としては、例えばソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー、 $\alpha$ -オレフィンと無水マレイン酸の共重合体またはその誘導体、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられる。これらの乳化剤の使用量は疎水性溶媒に対して0.05～10重量%、好ましくは0.1～1重量%である。

【0023】(疎水性溶媒) 本発明に使用される疎水性溶媒は基本的に水に溶け難く、重合に不活性であればいかなるものも使用できる。その一例を挙げれば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。工業的入手の安定性、品質等から見てn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましい溶媒として挙げることができる。これら疎水性溶媒の使用量は第一段目に使用される水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液に対して、0.5～10重量倍、好ましくは0.6～5重量倍が採用される。

【0024】(架橋剤) 本発明では第一段目及び第二段目以降に必要なに応じて架橋剤を使用することができる。必要に応じてとは、本発明においては例えばモノマー条件(モノマーの種類、モノマーの水溶液中の濃度、中和

度等)によって架橋剤が存在しなくてもいわゆるモノマー自身による自己架橋が生起し、これにより吸水性樹脂が形成し得るためである。しかしながら、要求される性能、例えば吸水能、吸水速度等の如何によっては架橋剤が必要な場合もある。本発明で使用される架橋剤としては、重合性不飽和基及び／又は反応性官能基を2個以上有する架橋剤が挙げられる。

【0025】重合性不飽和基を2個以上有する架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類のジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、前記ポリオール類とマレイン酸、フマル酸などの不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類、N, N'-メチレンビスアクリルアミドなどのビスアクリルアミド類、ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類、アリル化デンプン、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、その他テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリアリルトリメリテート等の多価アリル系が挙げられる。これらの中でも本発明では、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が通常使用される。

【0026】反応性官能基を2個以上有する架橋剤としては、例えばジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、イソシアネート化合物が挙げられる。これらの中では特にジグリシジルエーテル化合物が好ましい。ジグリシジルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンジグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。この他ハロエポキシ化合物としてはエピクロルヒドリン、エピブromヒドリン、β-メチルエピクロルヒドリン等が、イソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられ本発明で使用できる。上記のような架橋剤の使用量は通常エチレン性不飽和モノマーに対して0~10重量%、好ましくは0.001~5重量%

である。

【0027】(水溶性ラジカル重合開始剤)本発明に使用される重合開始剤は水溶性ラジカル重合開始剤である。その例としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)2塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド}等のアゾ系開始剤である。これらの水溶性ラジカル開始剤は混合して使用してもよい。また、過酸化水素、過硫酸塩は例えば亜硫酸塩、L-アスコルビン酸等の還元性物質やアミン類等を組合わせてレドックス型の開始剤としても使用できる。これら重合開始剤の使用量はエチレン性不飽和モノマーに対して0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%の範囲で用いるのが適当である。

【0028】(無機粉末)本発明では第一段目の逆相懸濁重合後の含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物中に第二段目のモノマー水溶液を添加し、第一段目で生成した含水ポリマーゲル粒子に吸液させるが、この時特定の無機粉末を存在させる。本発明で使用できる無機粉末はシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、マグネシア、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、合成ゼオライト等の金属酸化物であり、これらから選ばれる1種または2種以上の混合物でもよい。本発明ではこれらの中でも特にシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアから選ばれる1種又は2種以上の混合物が好ましい。これら無機粉末は普通一次粒子が数nmから数十μmであるものが多く、また、通常これらが凝集状態となって存在しているが本発明ではいかなるものも使用できる。上記のような無機粉末の使用量はモノマー種その他操作条件等により異なるが、一般的には追重合後の吸水性樹脂(乾燥体)に対して0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。

【0029】(反応方法)本発明では、先ず水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液をW/O型乳化剤の存在下、疎水性溶媒中、該不飽和モノマーに対して0~5重量%の架橋剤存在下、水溶性ラジカル開始剤を用いて第一段目の逆相懸濁重合を行う。第一段目の重合後は用いる乳化剤等重合条件によっても異なるが通常平均約10~300μmの含水ゲルと過剰の乳化剤及び疎水性溶媒からなるスラリー状態となって存在する。この時の重合方法はモノマー水溶液を最初から一括に仕込んで行う一括重合方式、或いはモノマー水溶液を疎水性溶媒中に滴下する滴下方式いずれの方式も使用できる。このスラリーを第一段目の重合と同じ温度又は重合温度より低い温度に保つ。次いでこのスラリー中に前記水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を添加し、含水ゲル中に吸液せしめるが、この時前記の特定の無機粉末を存在せしめる。

【0030】第二段目以降の水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液は第一水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液と同種或いは異種であってもよい。例えば、モノマー種そのものが全く異なる場合、例えば第一段目にアクリル酸ソーダの水溶液、第二段目にアクリルアミドの水溶液を使用する等々である。更にモノマー種は同じでも配合条件、例えばアクリル酸ソーダの水溶液で第一段目と第二段目以降を異なる中和度或いは水溶液中のモノマー濃度で行う場合等々が挙げられる。第二段目以降に用いられるモノマー水溶液量は第一段目に使用されるモノマー水溶液に対して5～300重量%、好ましくは10～150重量%である。また、第二段目モノマー水溶液中には架橋剤や水溶性ラジカル重合開始剤は必ずしも必須ではなく製品要求品質に応じ適宜決められる。特に水溶性ラジカル開始剤は新たに第二段目以降のモノマー中に入れなくとも第一段目のスラリー中に吸収され所定の温度にすれば、容易に重合する。

【0031】無機粉末は第二モノマー水溶液を添加する前にスラリー中に添加するか、または第二モノマー水溶液を添加すると同時に又は第二モノマー水溶液中に添加後投入する等々いずれの方法も実施できる。無機粉末の添加は無機粉末をそのまま、又はスラリー水溶液として、或いは第二モノマー中に混和せしめて行うことができる。本発明では無機粉末の添加は第二モノマー水溶液中に混和せしめ添加する方法が好ましい。この時の温度は任意の温度で実施可能であるが、吸液後の温度が重合開始温度以下とすることが望ましい。スラリー温度としてはスラリー中に残存した第一段目のW/O型乳化剤がほぼ疎水性溶媒中で溶解する温度が好ましい。一方、第二モノマー水溶液の温度は該水溶液中におけるラジカル重合開始剤の有無又は種類等々により変わるが、一般的には室温付近、即ち15～40℃が好ましい。

【0032】第二モノマー水溶液の吸液は上記のように無機粉末存在下極めて大きな速度で起こり、系全体は吸液ゲルによる粘調なスラリー状態となるが、この時第二モノマーの吸液はできるかぎり均一に行うことが重要である。第二モノマーを吸液したゲルは一般的には、やや粘着性でしかも凝集しやすい性質を有している。従って吸液が不均一であったり、吸液むらがあると吸液ゲルが部分的に凝集を起こし、局所で大きな塊となって付着したり滞留し、生成造粒品の平均粒径や粒度分布のみならず、連続製造安定性に大きな影響を及ぼす。吸液均一性に及ぼす影響因子は種々あり、用いる無機粉末の種類や濃度は勿論であるが、温度や回転数、第二モノマーの供給速度も重要である。回転数は高ければ高い程、また供給速度が小さければ小さい程均一な吸液が行われる。均一なモノマー吸液を行わせる好適な一例は回転数を最初吸液可能な回転数限界以上にして少しずつ下げていく方法が挙げられる。該方法は最初回転数を十分高くすることにより、第二段目のモノマー水溶液を投入しても第一

段目の懸濁系がW/O型となるようにして、即ち、第二モノマー水溶液を該状態では吸液しないようにし、系内を完全な均一混合状態とし、しかる後回転数を少しずつ下げるにより吸液を促進せしめ、第二モノマー水溶液を均一に吸収させるものである。

【0033】上記のような操作により第二モノマー水溶液を均一に吸液したゲルができるが、該ゲルは前述の如く凝集し易い性質を有する。従って、吸液後の回転数は製品造粒の平均粒子径を決める一つの重要な因子である。この時の回転数は高ければ高い程、造粒の平均粒径は小さいものとなる。均一に吸液したゲルのスラリーは攪拌下昇温等により重合を開始させると含水した略球状のゲル粒子が互いに付着した葡萄状ゲルが得られる。この時の回転数は製品造粒粒子の平均粒子径を決める一つの重要な因子である。即ち、回転数を大きくすればするほど、平均粒子径は小さいものが得られる。第二モノマー水溶液以降のモノマー水溶液を更に吸液する場合は、基本的には第二モノマー水溶液を吸液する方法と同様な手法及び操作にて行われる。

#### 【0034】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明がこれら実施例等により限定されるものではない。尚、これらの例に記載の吸水性樹脂の吸水能、粒径分布/平均粒径、結着強度は以下の方法により測定したものである。

#### 【0035】(1) 吸水能

吸水性樹脂約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋(20cm×10cmの大きさ)に入れ、500ccの人工尿に1時間浸漬する。その後ナイロン袋を引き上げ、15分水切りした後、重量を測定し、ブランク補正し、下記式に従い吸水能を算出した。

#### 【0036】

##### 【数1】

#### 膨潤ゲル重量

$$\text{吸水能} = \frac{\text{膨潤ゲル重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100 (\%)$$

【0037】尚、人工尿の組成は以下の通りである。

#### 人工尿組成

尿素	1.94%
塩化ナトリウム	0.80%
塩化カルシウム	0.06%
硫酸マグネシウム	0.11%
純水	97.09%

#### 【0038】(2) 平均粒径/粒径分布

ASTM式標準篩を上から8メッシュ、12メッシュ、20メッシュ、40メッシュ、60メッシュ、80メッシュ、100メッシュ、150メッシュ、200メッシュ、325メッシュ、受け皿の順に組合わせ、最上の篩に吸水性樹脂を約50g入れ、ロータップ型自動篩振盪器にて1分間振盪させた。各篩に残った吸水性樹脂の重

量を秤量し、全体量を100%とする割合を質量基準で算出する。

#### 【0039】(3) 結着強度

10cm×10cmのSUS製プレートの中央部8cm×8cm内に20メッシュパス～80メッシュオン留分の吸水性樹脂0.5gを均一に散布し、この上に更に同上のSUS製プレートに乗せ吸水性樹脂を挟み、130Kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を10分間掛ける。解圧後の吸水性樹脂を回収し、前記ロータップ型自動篩振盪器にて1分間振盪させる。80メッシュ篩を通過した量を測定し、この割合を重量%として算出する(この値が小さい程、造粒粒子の破碎が少ないこと即ち結着強度が大きいことを示す)。

#### 【0040】実施例1

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン317gを入れこれにHLB=4.7のソルビタンモノステアレート1.587gを添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を20℃とした。別に容量500ccのコニカルフラスコにアクリル酸116.2gを外部より冷却しながら水55.7g加え、更に25%苛性ソーダ180.6gを加えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いでこれにN,N-メチレンビスアクリルアミド0.0935g、過硫酸カリウム0.1208g更に水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.1104gを加えて溶解し、20℃とした。

【0041】前記の1リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この500ccフラスコの内容物の約半分176.3gを添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、150rpmにて行った。次いで同回転数にて昇温せしめ55℃付近にしたところ、重合が開始し、77℃付近でピークとなった。以後70℃で15分間保持した。そして15分間反応後に重合内容物の温度を50℃に冷却した。

【0042】次に前記500ccフラスコの残りのモノマー水溶液約176.3gを採り、これに無機粉末としてシリカ(アエロジル#200、日本アエロジル(株)製)を0.7052g添加せしめスラリー状態とし、20℃として前記重合内容物に回転数200rpmにて添加した。添加後の内容物の温度は約40℃となり、系はやや粘調性のあるスラリー状態となり、添加終了後にはほぼ完全に第一段目の含水ポリマーゲル粒子中に吸液されていた。次いで攪拌を500rpmとして昇温したところ、約55℃にて重合が開始し、69℃付近でピークとなった。以後15分間70℃にて保持後、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。

【0043】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒

子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを90℃にて加熱し、付着したシクロヘキサン及び若干の水を除去した。得られた乾燥ポリマーは、さらさらとした一次粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物であった。

#### 【0044】実施例2

実施例1において無機粉末をチタニア(クロノスKA10、チタン工業(株)製)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

#### 【0045】実施例3

実施例1において無機粉末をジルコニア(和光純薬(株)試薬品)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

#### 【0046】実施例4

実施例1において無機粉末をアルミナ(和光純薬(株)試薬品)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

#### 【0047】実施例5

実施例1において無機粉末としてアエロジル#200を0.4760g使用し、吸液モノマー量を、61.71gとし、吸液時の回転数を400rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

#### 【0048】実施例6

実施例1において無機粉末としてアエロジル#200を0.5289gを使用し、吸液モノマー量を、88.15gとし、吸液時の回転数を400rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

#### 【0049】比較例1

実施例1における吸液モノマー水溶液中に無機粉末を添加せず第一重合内容物にモノマー水溶液を添加し、同操作、同手法にて重合、脱水を行った。得られた乾燥ポリマーは、微粉をかなり含んだ粉体状ポリマーであった。

#### 【0050】比較例2

特開平3-227301号公報記載の方法に基づき追試を行った。即ち、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン317gを入れこれにHLB=4.7のソルビタンモノステアレート1.587gを添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を20℃とした。別に容量500ccのコニカルフラスコにアクリル酸116.2gを外部より冷却しながら水55.7g加え、更に25%苛性ソーダ180.6gを加えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いでこれにN,N-メチレンビスアクリルアミド0.0935g、過硫酸カリウム0.1208g更に水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.1104gを加えて溶解し、20℃とした。

【0051】前記の1リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この500ccフラスコの内容物の約半分17

6. 3 g を添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、150 rpm にて行った。次いで同回転数にて昇温せしめ55℃付近にしたところ、重合が開始し、77℃付近でピークとなった。以後70℃で15分間保持した。そして15分間反応後に重合内容物の温度を20℃に冷却し、乳化剤のソルビタンモノステアレート析出させた。

【0052】次に前記500 cc フラスコの残りのモノマー水溶液約176. 3 g を採り、20℃として前記重合内容物に回転数50 rpm にて添加し、同温度にて1時間保持した。添加したモノマー水溶液はほぼ吸液され、系はやや粘調性のあるスラリー状態となった。次いで攪拌を150 rpm として昇温したところ、約55℃にて重合が開始し、69℃付近でピークとなった。以後15分間70℃にて保持後、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。

【0053】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを90℃にて加熱し、付着したシクロヘキサン及び若干の水を除去した。粉体状ポリマーを得た。

#### 【0054】比較例3

比較例2において第一重合における回転数を170 rpm とし、重合反応後の重合内容物の温度及び吸液モノマー水溶液の温度をいずれも13℃とした以外は同操作同手法にて粉体状ポリマーを得た。

#### 【0055】比較例4

特開平3-227301号公報記載の方法に基づき追試を行った。即ち、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1リットルの四つ口丸底フラスコにn-ヘプタン376. 2 g を入れこれにHLB=3のショ糖脂肪酸エステル1. 38 g (三菱化成食品(株)製、リョートシュガーエステルS-370)を添加して50℃まで昇温し溶解して窒素ガス雰囲気下内温を30℃とした。別に容量500 cc のコニカルフラスコにアクリル酸80. 6 g を外部より冷却しながら水21. 3 g 加え、更に25%苛性ソーダ179. 1 g を加

えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いで、これにN, N-メチレンビスアクリルアミド0. 059 g、過硫酸カリウム0. 0765 g 更に水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0. 069 g を加えて溶解し、20℃とした。

【0056】前記の1リットルの四口丸底フラスコ内容物に、この500 cc フラスコの内容物を添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、225 rpm にて行った。次いで同回転数にて昇温せしめ68℃付近にしたところ、重合が開始し、84℃付近でピークとなった。以後70℃で1時間保持し重合を完結した。

【0057】次に重合内容物の温度を20℃に冷却し、乳化剤を析出させた。次に第一段目と同じモノマー水溶液281. 2 g を作り、20℃として前記重合内容物に回転数150 rpm にて添加し、同温度にて30分間保持した。添加したモノマー水溶液はほぼ吸液された。次いで攪拌を500 rpm として昇温したところ、約67℃にて重合が開始し、75℃付近でピークとなった。以後1時間70℃にて保持後、同回転数にて更に加熱し、n-ヘプタンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。

【0058】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを90℃にて加熱し、付着したn-ヘプタン及び若干の水を除去した。粉体状ポリマーを得た。以上実施例1~6及び比較例1~4で得られたポリマーについて吸水能、平均粒径、粒径分布、結着強度につき評価を行った。その結果を表1に示した。

【0059】実施例1~6及び比較例1~4 (表) に示したように、本発明では、特定の無機粉末を使用することにより第二モノマー水溶液の吸液が極めて効率良く行われ、得られた造粒物の強度が大きく、粒径分布も狭かつ微粒成分(#80パス品)が少ない。

#### 【0060】

#### 【表1】

表 1

実施例/比較例	吸水能	平均粒径 (μ)	粒径分布 (重量%)			結着強度 (重量%)
			#20以上	#20パス~#80オン	#80未満	
実施例1	54	810	46. 4	53. 6	0. 0	3. 8
2	53	620	35. 6	62. 2	2. 2	4. 5
3	55	495	22. 8	73. 2	4. 0	4. 0
4	52	1015	58. 8	40. 3	0. 9	4. 3
5	51	1300	73. 5	26. 5	0. 0	5. 3
6	52	1190	62. 1	37. 9	0. 0	4. 0
比較例1	50	造粒せず				
2	51	185	2. 2	48. 2	49. 6	15. 1
3	53	260	12. 9	66. 7	20. 4	12. 2
4	55	160	4. 1	36. 1	59. 8	10. 3

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、逆相懸濁重合により得



られる含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に前記特定の無機粉末を存在させ第二モノマー水溶液を吸液させることにより従来にはない前記のような特徴を有する造

粒物が極めて平易な操作にて低コストにて製造することができる。そしてこのようなものは、例えば、紙おむつや生理用ナプキン、土壌用保水剤に適したものである。